

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 79102902.8

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 01 J 35/02**  
**B 01 J 23/88, C 10 G 45/08**

22 Anmeldetag: 10.08.79

30 Priorität: 24.08.78 DE 2837018

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 05.03.80 Patentblatt 80/5

84 Benannte Vertragsstaaten:  
 BE DE FR IT NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
 Carl-Bosch-Strasse 38  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Laurer, Peter Rudolf, Dr.  
 Freinsheimer Strasse 33  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Fehr, Erich, Dr. Chem.  
 Kastellstrasse 25  
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Irgang, Matthias, Dr. Chem.  
 Gontardstrasse 4  
 D-6800 Mannheim 1(DE)

72 Erfinder: Saum, Walter, Dr. Chem.  
 Neustadter Strasse 28  
 D-6715 Lamsheim(DE)

54 Verwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren zur hydrierenden Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen.

57 Die Anmeldung betrifft die Anwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren für die hydrierende Raffination von Erdölkohlenwasserstoffen mit höherer Aktivität, mit denen man den gestrichlich geforderten Entschwefelungsgrad ohne Vergrößerung des Reaktorvolumens auch dann erreicht, wenn man schwefel- und stickstoffreichere Rohstoffe als bisher einsetzt. Erfindungsgemäß werden die Katalysatoren in Strangform mit sternförmigen Querschnitt angewendet. Bevorzugt wird ein Katalysator in Strangform, wobei der Querschnitt die Form eines Dreizacksternes aufweist, dessen Zacken miteinander einen Winkel von 120 bis 140° bilden, eingesetzt.

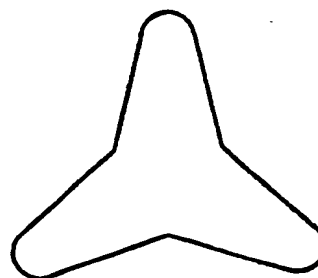


FIG.1

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/033367

Verwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren zur hydrierenden Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren für die hydrierende Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen. Als Katalysatoren für die hydrierende Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen, d.h. Entschwefelung, Stickstoffabbau und
- 10 Metallentfernung hat man schon  $\text{CoO}$ ,  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{NiO/MoO}_3$  auf Tonerdeträgern, meist  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , verwendet. Die Katalysatoren werden in oxidischer Form hergestellt und im Reaktor durch Behandlung mit Gasen die Schwefelverbindungen enthalten in die aktive, sulfidische Form überge-
- 15 führt.

Neben der chemischen Zusammensetzung sind die physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren für ihre Aktivität entscheidend. Die bekannten Katalysatoren werden zumeist

20 als zylinderförmige Formkörper, als Extrudate oder Tabletten, gelegentlich auch als Kugeln hergestellt.

Zur Erhöhung der Aktivität strebt man Katalysatorteilchen mit möglichst kleinem Durchmesser an, die jedoch

25 hohen Druckverlust besitzen und mechanisch sehr empfindlich sind.

Um diese Nachteile zu vermeiden, sind bereits im US-PS 2 408 164 Katalysatorformen vorgeschlagen worden, die eine größere geometrische Oberfläche gegenüber dem zylindrischen Strang besitzen. Dieses Patent ist jedoch auf Friedel-Krafts-Katalysatoren beschränkt. Im US-PS 3 674 680 werden sehr kleine Katalysatorteilchen, die von der Zylinderform abweichen, beschrieben. Für sie gilt, daß alle Punkte im Katalysatorinnern weniger als 0,38 mm von der Oberfläche entfernt liegen und ein Oberfläche- zu Volumen-Verhältnis von 40 bis 100 cm<sup>-1</sup> besitzen sollen. Derartige Katalysatoren sind jedoch mechanisch äußerst empfindlich, haben hohen Druckverlust und sind technisch kaum herstellbar. Schließlich wird in DT-OS 2 254 330 ein Katalysator mit mehrlappigem Querschnitt beschrieben, für den ebenfalls das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen gegenüber einem Zylinderstrang mit gleichem Außendurchmesser stark erhöht ist. Dieser Katalysator, den man sich aus zwei oder mehreren Zylindersträngen zusammengesetzt vorstellen kann, besitzt eine ungünstige hydrodynamische Form, da sich an der Katalysatoroberfläche, wo sich die Zylinderstränge treffen, Flüssigkeitsmenisken bilden. Dadurch wird ein Teil der Katalysatoroberfläche bei der bevorzugten Riesel-fahrweise blockiert. Es besteht daher weiterhin der Bedarf nach einem hochaktiven CoO/MoO<sub>3</sub> bzw. NiO/MoO<sub>3</sub>-Katalysator, dessen Formgebung nicht die Mängel der oben angegebenen bekannten Katalysatoren besitzt. Katalysatoren mit höherer Aktivität sind notwendig, um den gesetzlich geforderten Entschwefelungsgrad ohne Vergrößerung des Reaktorvolumens zu erreichen. Dies gilt insbesondere, wenn man auch schwefel- und stickstoffreichere Rohstoffe als bisher einsetzen möchte.

Bei aktiveren Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur gesenkt, Energie eingespart und die Lebensdauer des Katalysators erhöht werden.

5 Hauptziel ist es, die Volumenaktivität des Katalysators zu erhöhen. Gleichzeitig soll das Gewicht des eingebauten Katalysators möglichst niedrig sein, ohne die mechanischen Kennziffern (Härte, Abrieb) gegenüber herkömmlichen Katalysatoren zu verschlechtern.

10 Es wird angestrebt, die Katalysator-Herstellung jeweils in den herkömmlichen Anlagen durchzuführen.

Es ist auch bekannt, daß die Aktivität eines Katalysators beim Einsatz in der Rieselphase steigt, wenn der Strang-  
15 durchmesser erniedrigt wird. Dieser Methode sind jedoch Grenzen gesetzt, da bei einem Strangdurchmesser unter 1,2 mm die Herstellung besonders schwierig wird, im Reaktor hoher Druckverlust entsteht, die mechanische Stabilität des Katalysators zu gering ist und zu hohem Abrieb und  
20 zu Reaktorverstopfung führt.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Schwierigkeiten vermeiden kann, wenn man für die hydrierende Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen die Kobalt- und/oder Nickelmo-  
25 lybdänoxid-Katalysatoren in Strangform mit sternförmigem Querschnitt anwendet.

Eine besonders bevorzugte Konfektionierung des Katalysators stellt die Strangform mit einem Querschnitt in Form eines Dreizacksternes dar, dessen Zacken miteinander einen Winkel von  $120^\circ$  bis  $140^\circ$  bilden.  
30

Ein derartiger Katalysator mit sternförmigem Querschnitt besitzt gegenüber einem herkömmlichen zylindrischen Katalysator mit gleichem Außendurchmesser, bezogen auf das Katalysatorgewicht eine um etwa 50 % größere äußere Ober-  
35

fläche (Fig. 1 und 2). Demgegenüber beträgt der Zuwachs beim dreilappigen Katalysator (Fig. 3) nur 30 %. Mit der neuen Katalysatorform wird überraschenderweise eine besonders günstige Kombination wertvoller Eigenschaften erreicht.

Die katalytische Aktivität für Entschwefelung und Stickstoffabbau ist gegenüber dem Zylinderstrang und dem dreilappigen Katalysator wesentlich höher, d.h. man kann bei Einsatz des Sternkatalysators höhere Entschwefelungsgrade erreichen oder bei gleicher Schwefelentfernung die Arbeitstemperatur senken.

Der Dreizackstern besitzt besonders günstige hydrodynamische Eigenschaften, da im Gegensatz zur dreilappigen Katalysatorform keine Flüssigkeitsmenisken zwischen den Flügeln bzw. Lappen auftreten. Der erfindungsgemäße Katalysator besitzt ein Schüttgewicht, das 20 bis 25 % unter dem des zylinderförmigen Katalysators liegt. Da die Zacken der Katalysatorteilchen ineinandergreifen, war diese Erniedrigung des Schüttgewichts nicht zu erwarten. Ebenfalls unerwartet ist die hohe mechanische Stabilität des Katalysators. Verwendet man die Stempeldruckmethode zur Festigkeitsprüfung, dann ergeben sich keine Unterschiede zwischen zylinder- und sternförmigem Katalysator. Weiterhin vorteilhaft ist die Verminderung des Druckverlustes im Reaktor um 20-30 % gegenüber dem Zylinderstrang mit gleichem Außendurchmesser. Aus der hohen Aktivität des Sternkatalysators und seinem hohen Quotienten aus Oberfläche und Volumen ergeben sich größere Zykluszeiten bis zur Regenerierung im Reaktor, kürzere Schwefelungs- und Regenerierzeiten und größere Lebensdauer. Der  $\text{MoO}_3$ -Gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators bewegt sich zwischen 10 und 20 Gew.-%, der  $\text{CoO}$  bzw.  $\text{NiO}$ -Gehalt zwischen 1 und 8 Gew.-%. Daneben enthalten die Katalysatoren Träger aus Tonerde. Neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind ge-

5 eigentlich bis zu 20 %  $\text{SiO}_2$  oder Zeolithe enthalten. Die innere Oberfläche (BET) soll zweckmäßig oberhalb von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorteilhaft zwischen  $200$  und  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen, das Porenvolumen, gemessen durch Quecksilberpenetration oder Wasseraufnahme, zwischen  $0,4$  und  $0,8 \text{ ml/g}$ . Von großer Bedeutung ist die Porenverteilung. Die Porendurchmesser des größten Porenanteils sollen zwischen  $5$  und  $20 \text{ nm}$  liegen.

10 Die Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserstoff wird bei  $6$  bis  $100 \text{ bar}$  und  $200-500^\circ\text{C}$  in bekannter Weise ausgeführt. Man erreicht eine weitgehende Hydrierung von Schwefel- und Stickstoffbindungen, der Olefine und Aromaten sowie eine Metallabscheidung und erhält Produkte mit höherer Reinheit und verbesserter Stabilität.

15 Hauptanwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist die hydrierende Entschwefelung von Benzin, Gasöl, Vakuumgasöl und Rückstandsöl.

20 Die Verformung der Katalysatormasse zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann auf üblichen Zylinderstrangpressen oder Schneckenextrudern erfolgen.

#### Beispiel

25  $1,0 \text{ kg}$  Tonerdehydrat (Böhmit bzw. Bayerit, ca.  $75\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) wird mit  $500 \text{ g H}_2\text{O}$  unter Zusatz eines Peptisiermittels in einem Knetter vermischt und verdichtet. Die entstehende Masse wird mittels einer Zylinderstrangpresse mit sternförmiger Auspreßdüse nach Fig. 1 verformt. Die entstehenden Sternstränge trocknet man  $5 \text{ Std.}$  bei  $120^\circ\text{C}$  und kalzinieren sie  $3 \text{ Std.}$  bei  $550^\circ\text{C}$ .

30 Das so hergestellte Material besitzt eine Wasseraufnahme von  $60\%$ . Zur Tränkung wurden  $500 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ -Sternstränge und  $300 \text{ ml}$  einer Lösung von  $113 \text{ g}$  Ammoniumheptamolybdat und  $116 \text{ g}$  Kobaltnitratlösung ( $16\% \text{ CoO}$ ) in Wasser verwendet. Die getränkten Stränge werden  $5 \text{ Std.}$  bei  $120^\circ\text{C}$  ge-

35



trocknet und 3 Std. bei 550 °C kalziniert. Der Durchmesser des umgebenden Zylinders beträgt 3,0 mm.

5           Schüttgewicht: 750 g/l  
          Druckfestigkeit: 10 kg  
          MoO<sub>3</sub>: 14,9 %  
          CoO: 3,1 %

10 Die Ergebnisse der Aktivitätsprüfung sind in der Tabelle wiedergegeben.

Diese Ergebnisse sollen (siehe Tabelle) mit der Aktivität von bekannten Katalysatoren in Strangform verglichen werden.

15 Die Tonerde-Knetpaste wird zu einem dreilappigen Strang nach Fig. 3 verformt und analog weiterverarbeitet. Der Durchmesser des umgebenden Zylinders beträgt 2,6 mm.

20           Schüttgewicht: 850 g/l  
          Druckfestigkeit: 10 kg  
          MoO<sub>3</sub>: 14,9 %  
          CoO: 3,0 %

25 In gleicher Weise wird die Tonerde-Knetpaste nun zu einem normalen Zylinderstrang verformt und analog weiterverarbeitet. Der Durchmesser des fertigen Katalysators beträgt 2,9 mm.

30           Schüttgewicht: 880 g/l  
          Druckfestigkeit: 10 kg  
          MoO<sub>3</sub>: 14,8 %  
          CoO: 3,4 %

35

Tabelle

Eigenschaften des zur Prüfung verwendeten Gasöls und  
Vakuumgasöls

	Gasöl P 2410	Vakuumgasöl P 2447
S-Gehalt	1,14 %	2,70 %
Siedebeginn	175 °C	339 °C
Siedeende	348 °C	555 °C
Dichte	0,843/15°C	0,909/70°C
N-Basen	80 ppm	539 ppm

## Prüfbedingungen

	Gasöl	Vakuumgasöl
Druck	30 bar	30 bar
Temperatur	330 °C	390 °C
Katalysatorbelastung	2/ 3/ 4V/V.h	2/3 V/Vh

Prüfergebnisse: Volumenaktivität für Entschwefelung

$$\text{Volumenaktivität} = \frac{(\text{Rest-S}) \text{ Standard}}{(\text{Rest-S}) \text{ Prüf-Kat.}} \cdot 100$$

Durchsatz	Gasöl P 2410			Vakuumgasöl P 2447	
	2	3	4	2	3
Dreizackstern (Fig.1) Ø = 2,9 mm	128	118	109	163	138
Dreiblatt (Fig. 2) Ø = 2,8 mm	103	113	102	147	122
Zylinderstrang Ø = 3,0 mm	100	100	100	100	100

Zeichn.

Patentansprüche

1. Verwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren zur hydrierenden Raffination von Erdöl-Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren in Strangform mit sternförmigem Querschnitt anwendet.
2. Verwendung von Kobalt- und/oder Nickelmolybdänoxid-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Strangform anwendet, wobei der Querschnitt die Form eines Dreizacksternes aufweist, dessen Zacken miteinander einen Winkel von  $120^{\circ}$  bis  $140^{\circ}$  bilden.

15

20

25

30

35

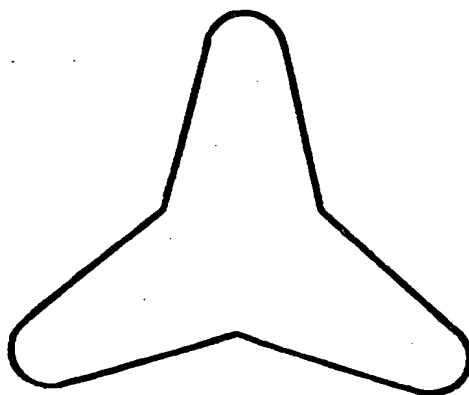
$\frac{1}{2}$ 

FIG. 1

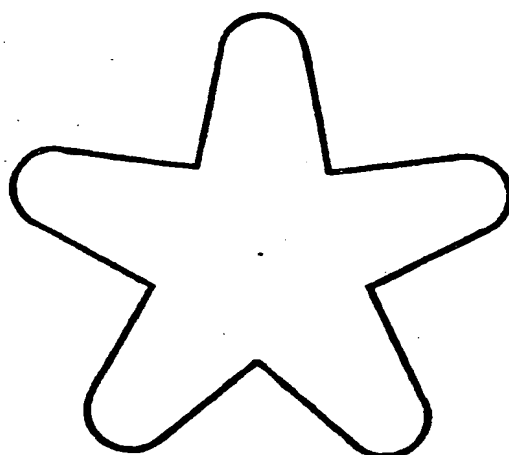


FIG. 2

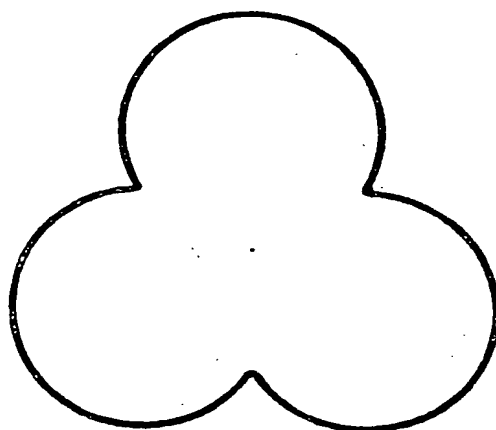
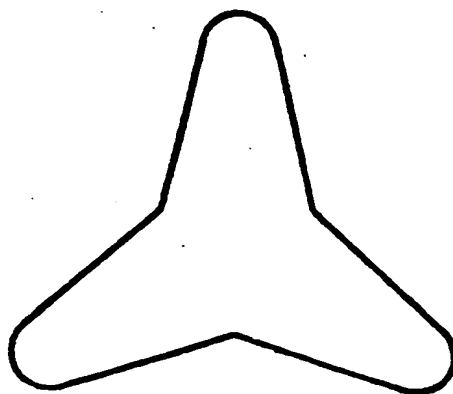


FIG. 3

$\frac{2}{2}$ 



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0008424

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 2902

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 674 680</u> (JACOBS et al.) * Patentansprüche 1,4,6,9,12,13; Figuren 3a und 3b *	1	B 01 J 35/02 23/8E C 10 G 45/08
	--		
	<u>DE - A - 2 544 185</u> (BASF) * Patentanspruch 3; Figuren 1 und 2 *	1,2	
	--		
D	<u>US - A - 2 408 164</u> (FOSTER) * Figur 10 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	--		
A	<u>US - A - 3 990 964</u> (GUSTAFSON) * Patentansprüche 1,2,10 *	1	B 01 J 35/02 C 10 G 45/08
	--		
E	<u>EP - A - 0 004 079</u> (HOECHST) * Patentanspruch 1; Figuren 1 bis 7 *	1,2	
E	& DE - A - 2 811 115		
	--		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	09-11-1979	MICHIELS	